

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-181197

(43)公開日 平成11年(1999) 7 月 6 日

(51)Int.Cl.⁸
 C 0 8 L 25/00
 C 0 8 F 8/00
 12/14
 212/00
 C 0 8 L 69/00

識別記号

F I

C 0 8 L 25/00
 C 0 8 F 8/00
 12/14
 212/00
 C 0 8 L 69/00

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-210370

(22)出願日 平成10年(1998) 7 月 8 日

(31)優先権主張番号 特願平9-296150

(32)優先日 平 9 (1997)10月13日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72)発明者 岡崎 巧

大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学
工業株式会社研究所内

(72)発明者 小笠原 貴士

大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学
工業株式会社研究所内

(72)発明者 山口 典久

大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学
工業株式会社研究所内

(54)【発明の名称】 ポリカーボネート用流動性改質剤およびポリカーボネート樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ポリカーボネートの透明性を損なうことなく、また臭気、耐熱性低下の問題を伴うことなく、ポリカーボネートの熔融流動性、成形加工性を改善したポリカーボネート樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 極性基を有する芳香族ビニル系樹脂であって、重量平均分子量が5000~100000かつ溶解度パラメーターの値が9.3を超えて11.5未満の範囲にあるものを含有してなるポリカーボネート用流動性改質剤を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 極性基を有する芳香族ビニル系樹脂であって、重量平均分子量が 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 かつ溶解度パラメーターの値が 9 . 3 を超えて 1 1 . 5 未満の範囲にあるものを含有してなるポリカーボネート用流動性改質剤。

【請求項 2】 極性基を有する芳香族ビニル系樹脂が、芳香族ビニルと極性基含有重合性モノマーを含む共重合体である請求項 1 記載のポリカーボネート用流動性改質剤。

【請求項 3】 極性基含有重合性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸およびジアリルフタレートから選ばれるいずれか少なくとも 1 種である請求項 2 記載のポリカーボネート用流動性改質剤。

【請求項 4】 極性基を有する芳香族ビニル系樹脂が、芳香族ビニル系樹脂の末端に極性基含有化合物を付加した反応物である請求項 1 記載のポリカーボネート用流動性改質剤。

【請求項 5】 極性基含有化合物がフェノール系化合物である請求項 4 記載のポリカーボネート用流動性改質剤。

【請求項 6】 少なくとも 2 種の樹脂からなり、当該樹脂のいずれか少なくとも 1 種が極性基を有し、かつ当該樹脂のいずれか少なくとも 1 種が芳香族ビニル系樹脂である樹脂組成物であって、重量平均分子量が 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 かつ溶解度パラメーターの値が 9 . 3 を超えて 1 1 . 5 未満の範囲にあるものを含有してなるポリカーボネート用流動性改質剤。

【請求項 7】 極性基を有する樹脂が芳香族ビニル系樹脂以外の樹脂である請求項 6 記載のポリカーボネート用流動性改質剤。

【請求項 8】 極性基を有する芳香族ビニル系樹脂以外の樹脂が、ジアリルフタレート重合体である請求項 7 記載のポリカーボネート用流動性改質剤。

【請求項 9】 極性基を有する芳香族ビニル系樹脂のガラス転移点が 9 0 °C 以上である請求項 1、2、3、4 もしくは 5 記載のポリカーボネート用流動性改質剤、または樹脂組成物のガラス転移点が 9 0 °C 以上である請求項 6、7 もしくは 8 記載のポリカーボネート用流動性改質剤。

【請求項 1 0】 ポリカーボネートおよび請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のポリカーボネート用流動性改質剤を含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 1 1】 ポリカーボネート 1 0 0 重量部に、ポリカーボネート用流動性改質剤 0 . 1 ~ 1 0 0 重量部を含有してなる請求項 1 0 記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリカーボネート

用流動性改質剤および可塑化時の流動性が良好なポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 従来より、ポリカーボネートは透明性がよく、機械強度、耐熱性に優れることからエンジニアリングプラスチックとして、自動車等の成形部品、電気・電子関係部品、OA 機器、食品・雑貨などの各種分野において広く利用されている。しかしながら、ポリカーボネートは、一般に熔融粘度が高いため、熔融成形するには高温を要し、変色、酸化、劣化等の種々問題がある。また、流動性・成形性が悪いことより、大型成形品をつくるのが困難であったり、逆に薄肉・微細成形品を得ることが困難であるという問題がある。

【0 0 0 3】 このようなポリカーボネートの流動性・成形性を改善するため、例えば、特開昭 4 8 - 5 4 1 6 0 号公報、特開昭 4 9 - 1 0 7 3 5 4 号公報、特開昭 5 3 - 1 2 9 2 4 6 号公報、特開昭 5 4 - 9 4 5 5 6 号公報、特開昭 5 8 - 8 9 5 5 8 号公報、特開昭 4 9 - 4 1 4 4 2 号公報等にはポリカーボネートとポリエステルとのポリマーアロイ化が開示されている。しかし、ポリエステルとポリカーボネートは反応するため、成形条件を制限され、また加熱着色による悪化、さらには外観の悪化、発泡等の問題点がある。

【0 0 0 4】 また、ポリカーボネートの流動性改善を目的として、低分子量ポリスチレンを添加したり、ロジン、芳香族系石油樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、芳香族/ジシクロペンタジエン共重合樹脂やクマロンーインデン樹脂等の低分子量炭化水素樹脂を添加することが考えられる。しかし、これらの流動改質剤とポリカーボネートとは相溶性が良くないためポリカーボネートの特徴である透明性が低下する問題があったり、流動改質剤の色調が著しく悪いためにポリカーボネートが着色したりする問題がある。さらには、低分子量炭化水素樹脂は、ダイマー、トリマー等を含むため臭気の問題がある。同様の目的で、ポリカーボネート自身の分子量を下げるが行われている。しかし、ポリカーボネートの流動性は改善するものの、分子量が下がることにより、耐熱性、耐候性及び耐薬品性などが低下する問題がある。更には、ポリカーボネートーABS のアロイにおいても、流動性改善効果は見られるが、透明性低下と耐熱性低下が著しい。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ポリカーボネートの透明性を損なうことなく、また臭気、耐熱性低下の問題を伴うことなく、ポリカーボネートの熔融流動性、成形加工性を改善したポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記従来技術の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、芳香族

ビニル系樹脂の流動性改質作用に着目した。そして、以下に示すような、芳香族ビニル系樹脂で極性基を有するものや、芳香族ビニル系樹脂を含む樹脂組成物で極性基を有するものであって、しかも極性値を示す指標である溶解度パラメーターが特定範囲にある特定の分子量のものがポリカーボネートとの相溶性がよく、これをポリカーボネート用流動性改質剤として用いることにより、前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、(1) 極性基を有する芳香族ビニル系樹脂であって、重量平均分子量が5000~100000かつ溶解度パラメーターの値が9.3を超えて11.5未満の範囲にあるものを含有してなるポリカーボネート用流動性改質剤、(2) 少なくとも2種の樹脂からなり、当該樹脂のいずれか少なくとも1種が極性基を有し、かつ当該樹脂のいずれか少なくとも1種が芳香族ビニル系樹脂である樹脂組成物であって、重量平均分子量が5000~100000かつ溶解度パラメーターの値が9.3を超えて11.5未満の範囲にあるものを含有してなるポリカーボネート用流動性改質剤、さらには(3) ポリカーボネートおよび前記ポリカーボネート用流動性改質剤を含有してなるポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のポリカーボネート用流動性改質剤は、極性基を有する芳香族ビニル系樹脂を含有する。ここでいう極性基とは、酸素、窒素、ハロゲン、硫黄等のいわゆるヘテロ原子を有する原子団のことをさす。極性基を例示すると、エステル基、カルボン酸基、水酸基、フェノール性水酸基、ハロゲン基、ニトリル基、酸無水物基、アミド基、イミド基、酸ハライド基、モルホリル基、ピロリドン基、ホルミル基、エーテル結合、チオニル基、ニトロ基、アミノ基、スルフィド基、スルホン酸基、メルカプト基、ビスフェノール構造、ホスホニル基等があげられる。

【0009】このような極性基を有する芳香族ビニル系樹脂としては、たとえば、芳香族ビニルと極性基含有重合性モノマーとの共重合体、極性基含有芳香族ビニルの重合体、極性基含有芳香族ビニルと芳香族ビニルとの共重合体、または芳香族ビニル系樹脂の末端などに極性基含有化合物を付加した反応物等があげられる。

【0010】芳香族ビニルとしては、たとえばスチレン、 α メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、エチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ジビニルベンゼン等があげられる。これらのなかでも工業的な供給を考慮するとスチレンが好ましい。

【0011】極性基含有重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル、アクリルアミド、アリルフェノール、(o, m, p-) ジアリルフタレート、メタクリル酸ベンジル、N

ーフェニルマレイミド、N-ビニルピロリドン、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等があげられる。これらのなかでもアクリル酸、メタクリル酸、(o, m, p-) ジアリルフタレート、メタクリル酸ベンジル、N-フェニルマレイミド、N-ビニルピロリドン、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0012】極性基含有芳香族ビニルとしては、たとえば、クロロスチレン、プロモスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシスチレン等、ビニル安息香酸があげられる。

【0013】芳香族ビニル系樹脂の末端などに付加する極性基含有化合物としては、たとえば、フェノール、tert-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノールA等のフェノール系化合物があげられる。

【0014】前記各種の極性基を有する芳香族ビニル系樹脂は前記各成分を重合等することにより得られる。重合方法は特に制限されず、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などの各種の重合形式を採用でき、また重合方式も、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の各種の方法を採用できる。また、重合時に使用する重合開始剤も重合形式や方式に合致するものであれば特に限定されない。以下に、極性基を有する芳香族ビニル系樹脂を具体的に示すが、本発明の極性基を有する芳香族ビニル系樹脂はこれらに限定されるものではない。

【0015】芳香族ビニルと極性基含有重合性モノマーとの共重合体としてはスチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-ジアリルフタレート系共重合体、スチレン-ジアリルテレフタレート(メタ)アクリル酸系共重合体、スチレン-アクリルアミド共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メタクリル酸ベンジル共重合体、スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン-N-ビニルピロリドン共重合体、スチレン-エチレンオキシド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート共重合体等があげられる。

【0016】極性基含有芳香族ビニルの単独重合体としては、クロロメチルスチレンの単独重合体等があげられ、極性基含有芳香族ビニルと芳香族ビニルとの共重合体としては、スチレン-クロロメチルスチレンの共重合体、スチレン-プロモスチレンの共重合体、スチレン-ヒドロキシメチルスチレンの共重合体、スチレン-クロロメチルスチレンの共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレンの共重合体、スチレン-ビニル安息香酸の共重合体等があげられる。

【0017】また芳香族ビニル系樹脂の末端に極性基含有化合物を付加した反応物としては、ポリスチレン-フェノール付加物、ポリスチレン-tert-ブチルフェノール

ル付加物、ポリスチレン-オクチルフェノール付加物、ポリスチレン-ノニルフェノール付加物、ポリスチレン-ビスフェノールA付加物、ポリ α メチルスチレン-フェノール付加物、ポリ α メチルスチレン-tert-ブチルフェノール付加物、ポリ α メチルスチレン-オクチルフェノール付加物、ポリ α メチルスチレン-ノニルフェノール付加物、ポリ α メチルスチレン-ビスフェノールA付加物、ポリインデン-フェノール付加物、ポリインデン-tert-ブチルフェノール付加物、ポリインデン-オクチルフェノール付加物、ポリインデン-ノニルフェノール付加物、ポリインデン-ビスフェノールA付加物、スチレン- α メチルスチレン共重合体-フェノール付加物、スチレン- α メチルスチレン-インデン共重合体-フェノール付加物などがあげられる。

【0018】これら極性基を有する芳香族ビニル系樹脂のなかでも、本発明では芳香族ビニルと極性基含有重合性モノマーとの共重合体、芳香族ビニル系樹脂の末端に極性基含有化合物を付加した反応物が好ましい。特に、芳香族ビニルと極性基含有重合性モノマーとの共重合体としてはスチレン-(メタ)アクリル酸系共重合体、スチレン-ジアリルフタレート系共重合体、スチレン-ジアリルフタレート-(メタ)アクリル酸系共重合体、スチレン-メタクリル酸ベンジル共重合体、スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン-N-ビニルピロリドン共重合体、またはスチレン-ビスフェノールAジエチルアクリレート共重合体が好ましく、芳香族ビニル系樹脂の末端に極性基含有化合物を付加した反応物としてはポリスチレン-フェノール、ポリスチレン-ビスフェノールA付加物が好ましい。

【0019】また、前記極性基を有する芳香族ビニル系樹脂は、重量平均分子量が5000~100000のものを用いる。重量平均分子量が100000を超えると、流動性改質効果が低くなる。重量平均分子量は大きくなるほど溶融粘度が高くなり、流動性改質効果が低くなることから、重量平均分子量8000以下とするのが好ましい。一方、重量平均分子量が5000よりも低くなると流動性が悪くなる。この原因については正確なところは不明であるが、重量平均分子量が小さくなるとポリカーボネートとの相溶性が向上し過ぎる為であろうと推測できる。また、重量平均分子量が低くなるとダイマー、トリマー等の低分子量物が相対的に多くなるため、ポリカーボネートが有する耐熱性、剛性等の種々の性能を低下させ、また成形時の発煙、ミスト、機械汚れ、フィッシュアイ等の問題が発生する可能性が高くなるため、重量平均分子量の下限は5000とするのが好ましい。かかる重量平均分子量はゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算によるものである。なお、本発明の極性基を有する芳香族ビニル系樹脂の軟化点は特に限定されないが、一般的には軟化点120℃~200℃程度のものが使用される。

【0020】また、極性基を有する芳香族ビニル系樹脂は、極性値を示す指標である溶解度パラメーターが9.3を超えて11.5未満の範囲のものを用いる。溶解度パラメーターが9.3以下または11.5以上の場合には、ポリカーボネートとの相溶性が悪くなりポリカーボネートが本来有する透明性を満足できない。なお、溶解度パラメーターは、重合性モノマーの比率(モル分率)によって比例計算し求める。

【0021】さらに極性基を有する芳香族ビニル系樹脂は、ガラス転移点が90℃以上のもの、さらには100℃以上のものを用いるのが好ましい。ガラス転移点が低くなると、ポリカーボネート樹脂組成物の耐熱性、たとえば荷重熱たわみ温度(HDT)を低下させる場合がある。なお、通常、芳香族ビニル重合体のガラス転移点は100℃以上なので、極性基を有する芳香族ビニル系樹脂中の芳香族ビニルの割合は50重量%以上とするのが好ましい。ガラス転移点の上限は特に限定されないが、ポリカーボネートのガラス転移点が、約145℃~155℃程度であるので、その温度と同等のガラス転移点があれば耐熱性の面では何ら問題無い。

【0022】本発明のポリカーボネート用流動性改質剤としては、前記極性基を有する芳香族ビニル系樹脂の他に、少なくとも2種の樹脂からなり、当該樹脂のいずれか少なくとも1種が極性基を有し、かつ当該樹脂のいずれか少なくとも1種が芳香族ビニル系樹脂である樹脂組成物を使用することもできる。かかる樹脂組成物としては、①極性基を有する芳香族ビニル系樹脂と②極性基を有する芳香族ビニル系樹脂以外の樹脂からなる組成物、③極性基を有しない芳香族ビニル系樹脂と②極性基を有する芳香族ビニル系樹脂以外の樹脂からなる組成物、①極性基を有する芳香族ビニル系樹脂と④極性基を有しない芳香族ビニル系樹脂以外の樹脂からなる組成物、①極性基を有する芳香族ビニル系樹脂と③極性基を有しない芳香族ビニル系樹脂からなる組成物の態様がある。このような樹脂組成物も、樹脂組成物中の極性基の作用により、ポリカーボネートとの相溶性がよく透明性を維持できる。

【0023】前記①極性基を有する芳香族ビニル系樹脂は、前記したものと同様のものを例示できる。②極性基を有する芳香族ビニル系樹脂以外の樹脂としては、極性基含有重合性モノマーの単独重合体があげられ、具体的には、ジアリルフタレートの単独重合体等を例示できる。③極性基を有しない芳香族ビニル系樹脂以外の樹脂としては、芳香族ビニルの単独重合体があげられ、具体的にはスチレンの単独体重合体等を例示できる。④極性基を有しない芳香族ビニル系樹脂以外の樹脂としては、前記①②③以外の樹脂があげられる。

【0024】これら樹脂組成物の態様のなかでも、②極性基を有する芳香族ビニル系樹脂以外の樹脂を含む樹脂組成物とするのが好ましい。なお、②極性基を有する芳

香族ビニル系樹脂以外の樹脂を含む組成物には、芳香族ビニルと極性基含有重合性モノマーを同一反応系において重合し、それぞれが単独重合または一部が共重合して得られるものを含む。

【0025】また、前記樹脂組成物は、①極性基を有する芳香族ビニル系樹脂を単独で用いる場合と同様に、樹脂組成物の重量平均分子量が5000~100000、溶解度パラメーターの値が9.3を超えて11.5未満の範囲にある。また、ガラス転移点は90℃以上のものが好ましい。

【0026】かかる本発明のポリカーボネート用流動性改質剤はポリカーボネートに配合し、流動性を改質したポリカーボネート樹脂組成物を提供する。ポリカーボネート用流動性改質剤の使用量は、通常、ポリカーボネート100重量部に對し、0.1~100重量部程度である。ポリカーボネート用流動性改質剤の使用量は、溶融流動の向上効果の点からは1重量部以上とするのが好ましく、またポリカーボネートが本来有する耐熱性、剛性等種々の性能を維持するには50重量部以下とするのが好ましい。ポリカーボネートとしては各種のものを使用できる。重量平均分子量は、通常、10000~100000程度のものが好ましい。

【0027】なお、本発明のポリカーボネート用流動性改質剤とポリカーボネートを混合して樹脂組成物を製造する方法は、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。すなわち、ペレット、粉末または碎片状態のポリカーボネートおよび流動性改質剤を、高速攪拌機等を用いて均一混合した後、十分な混練能力のある一軸または多軸の押し出し機で溶融混練する方法、またはバンバリーミキサーやゴムロール機を用いて溶融混練する方法等を採用することができる。

【0028】さらに、本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、各種の添加剤、例えば顔料や染料、ガラス繊維、金属繊維、金属フレーク、炭素繊維等の補強材や充填材、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、塑剤、可塑剤、帯電防止剤や難燃剤等を添加できる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、ポリカーボネートの透明性を損なうことなく、また臭気等の問題を伴うことなく、ポリカーボネートの溶融流動性、成形加工性を改善したポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ガラス繊維、金属繊維、金属フレーク、炭素繊維等の補強材や充填材を配合した場合にも溶融流動性向上効果に優れる。

【0030】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】実施例1（スチレン-メタクリル酸共重合体の製造）

2リットルのセパラブルフラスコに、スチレン255gおよびメタクリル酸45gを仕込んだ後、キシレン126gとイソプロパノール54gの混合溶媒を加え、溶解した後、アゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNという）7.5gを添加した。約30分窒素をバブリングしながら系内を窒素置換した後に、80℃まで昇温し、30分間前重合を行なった。その後、スチレン255g、メタクリル酸45gおよびAIBN7.5gをキシレン126gおよびイソプロパノール54gからなる混合溶媒に溶解した溶液を一時間かけて滴下した。その間温度が85℃±5℃の範囲になるよう調整した。滴下終了後、温度を85℃±5℃の範囲に調整しながら、7時間重合を継続した。その後、加熱・減圧しながら溶媒を留去し、最終的に240℃、10torr、20分間減圧蒸留して、520gのスチレン-メタクリル酸共重合体を得た。得られたスチレン-メタクリル酸共重合体の物性を表1に示す。

【0032】実施例2（スチレン-ジアリルテレフタレート共重合体の製造）

2リットルのセパラブルフラスコに、スチレン240gおよびジアリルテレフタレート60gを仕込んだ後、トルエン180gを加え、溶解した後、AIBN7.5gを添加した。約30分窒素をバブリングしながら系内を窒素置換した後に、80℃まで昇温し、30分間前重合を行なった。その後、スチレン240g、ジアリルテレフタレート60g及びAIBN7.5gを、トルエン180gに溶解した溶液を一時間かけて滴下した。その間温度が85℃±5℃の範囲になるよう調整した。滴下終了後、温度を85℃±5℃の範囲に調整しながら、7時間重合を継続した。その後、加熱・減圧しながら溶媒を留去し、最終的に240℃、10torr、20分間減圧蒸留して、525gのスチレン-ジアリルテレフタレート共重合体を得た。得られたスチレン-ジアリルテレフタレート共重合体の物性を表1に示す。

【0033】実施例3（スチレン-ビスフェノールAの付加物の製造）

2リットルのセパラブルフラスコに、スチレン300g及びビスフェノールA2.1gを仕込んだ後、トルエン180gを加えた。更にAIBN7.5gを添加した。約30分窒素をバブリングしながら系内を窒素置換した後に、80℃まで昇温し、30分間前重合を行なった。その後、スチレン300g及びAIBN7.5gを、トルエン180gに溶解した溶液を一時間かけて滴下した。その間温度が85℃±5℃の範囲になるよう調整した。滴下終了後、温度を85℃±5℃の範囲に調整しながら、7時間重合を継続した。その後、加熱・減圧しながらトルエン溶媒を留去し、最終的に240℃、10torr、20分間減圧蒸留して、520gのスチレン-

ビスフェノールAの付加物を得た。得られたスチレンービスフェノールAの付加物の物性を表1に示す。

【0034】実施例4（スチレンージアリルテレフタレートーメタクリル酸共重合体の製造）

2リットルのセパラブルフラスコに、スチレン210g、ジアリルテレフタレート30gおよびメタクリル酸60gを仕込んだ後、トルエン126gおよびイソプロパノールを54g加え、溶解した後、AIBN7.5gを添加した。約30分窒素をバブリングしながら系内を攪拌窒素置換した後に、80℃まで昇温し、30分間前重合をおこなった。その後、スチレン210g、ジアリルテレフタレート30gメタクリル酸60g及びAIBN7.5gを、トルエン126gおよびイソプロパノール54gからなる混合溶媒に溶解した溶液を一時間かけて滴下した。その間温度が85℃±5℃の範囲になるよう調整した。滴下終了後、温度を85℃±5℃の範囲に調整しながら、7時間重合を継続した。その後、加熱・減圧しながら溶媒を留去してゆき、最終的に240℃、10torr、20分間減圧蒸留をおこない、500gのスチレンージアリルテレフタレートーメタクリル酸共重合体を得た。得られたスチレンージアリルテレフタレートーメタクリル酸共重合体の物性を表1に示す。

【0035】比較例1（スチレン重合体の製造）

2リットルのセパラブルフラスコにトルエン600g、スチレン600gを仕込んだ後、系内を20分間窒素置換した。窒素気流下において、系内温度を20℃に保ちながら重合触媒三フッ化ホウ素・エーテル錯体9gを30分かけて系内に滴下した。その後、20℃で4時間保温し、重合反応をおこなった。反応終了後、反応溶液を分液ロートに移し、1%水酸化ナトリウム500g水溶液で触媒を失活させた。アルカリ溶液を抜き出した後、pHが7になるまで、500mlの水で4回水洗した。洗浄水を抜き出した後、硫酸マグネシウムでトルエン溶液を乾燥させた。乾燥剤を濾過分別した後、溶液を減圧蒸留し、550gのオリゴスチレンを得た。蒸発条件は最終的に220℃、10torr、15分であった。得られたオリゴスチレンの物性を表1に示す。

【0036】実施例5（スチレン重合体とジアリルテレフタレート重合体の混合物の製造）

2リットルのセパラブルフラスコに、ジアリルテレフ

タレート300gを仕込んだ後、トルエン180gを加え、溶解した後、AIBN7.5gを添加した。約30分窒素をバブリングしながら系内を窒素置換した後に、80℃まで昇温し、30分間前重合をおこなった。その後、ジアリルテレフタレート300g及びAIBN7.5gを、トルエン180gに溶解した溶液を一時間かけて滴下した。その間温度が85℃±5℃の範囲になるよう調整した。滴下終了後、温度を85℃±5℃の範囲に調整しながら、15時間重合を継続した。その後、加熱・減圧しながら溶媒を留去し、最終的に240℃、10torr、20分間減圧蒸留した。得られた減圧蒸留物を、3kgのメタノールの中に注ぎ、重合物を析出させた。得られた析出物を吸引ろ過後、減圧乾燥機内で100℃、20torrの条件下で2時間減圧乾燥した。最終的に38gのジアリルテレフタレート単独重合体を得た。比較例1で得られたスチレン単独重合体190gとジアリルテレフタレート単独重合体38gを220℃において加熱混合し、スチレン単独重合体とジアリルテレフタレート単独重合体からなる樹脂組成物310gを得た。得られた樹脂組成物の物性を表1に示す。

【0037】比較例2（スチレンーメタクリル酸メチル共重合体の製造）

2リットルのセパラブルフラスコに、スチレン240gおよびメタクリル酸メチル60gを仕込んだ後、トルエン180gを加え、溶解した後、AIBN7.5gを添加した。約30分窒素をバブリングしながら系内を窒素置換した後に、80℃まで昇温し、30分間前重合を行った。その後、スチレン240g、メタクリル酸メチル60gおよびAIBN7.5gをトルエン180gに溶解した溶液を一時間かけて滴下した。その間温度が85℃±5℃の範囲になるよう調整した。滴下終了後、温度を85℃±5℃の範囲に調整しながら、7時間重合を継続した。その後、加熱・減圧しながら溶媒を留去し、最終的に240℃、10torr、20分間減圧蒸留して、530gのスチレンーメタクリル酸メチル共重合体を得た。得られたスチレンーメタクリル酸メチル共重合体の物性を表1に示す。

【0038】

【表1】

	軟化点 (℃)	重量平均分子 量	色調ガー ドナー (G)	ガラス転移 点 (℃)	5%加 熱減量 温度 (℃)	溶解度パ ラメータ ー (cal ^{1/2} ・ cm ^{-3/2})
実施例1	176	22100	1	128	332	9.6
実施例2	159	25400	1	101	318	9.5
実施例3	144	21000	<1	103	315	>9.3
実施例4	184	24500	1	130	326	9.8
実施例5	142	22200	1-2	103	302	9.4
比較例1	102	3010	<1	60	256	9.3
比較例2	149	24300	<1	100	308	9.2
比較例3	115	1720	<1	68	265	8.5

【0039】表1中、比較例3は、水素化石油樹脂（荒川化学工業（株）製：アルコンM-115）の物性を示す。軟化点の測定は環球法による。ガラス転移点の測定は、DSC（セイコー電子工業（株）製）による。5%加熱減量温度の測定は、TG/DTA（セイコー電子工業（株）製，SSC-5200）による。なお、5%加熱減量温度とは、試料の5重量%が熱分解により減少したときの温度をいい、耐熱性を特長とするエンジニアリングプラスチックでは成形加工温度が250℃以上の場合が多いことから5%加熱減量温度が300℃以上であることが好ましい。極性基を有する芳香族ビニル系樹脂の溶解度パラメーター（SP値）は、下記の計算によって算出する。芳香族ビニル系樹脂のSP値＝（モノマーAのSP値×モノマーAのモル分率）＋（モノマーBのSP値×モノマーBのモル分率）＋（モノマーCのSP値×モノマーCのモル分率）＋……。ここで使用するモノマーのSP値としては、高分子データハンドブック基礎編P595～P598記載のデータ（高分子学会編・培風館）、POLYMER HANDBOOK 3rd EDITION VII/526～539記載のデータ（WILEY INTERSCIENCE）及びこれら記載のデータから容易に類推されるSP値を採用した。なお、実施例3のSP値は、芳香族ビニル系樹脂に付加したビスフェノールAの量が僅かと考えられるため>9.3と示した。

【0040】（ポリカーボネート樹脂組成物の製造）実施例1～5または比較例1～3で得られた各種樹脂または樹脂組成物（ポリカーボネート用流動性改質剤）250gとポリカーボネート（商品名ユーピロンS-2000，三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）4750gをドライブレンドした後に、280℃の条件で

二軸反応押出し機により押出し混練し、ポリカーボネート樹脂組成物のペレットとした。得られたペレットについて以下の評価を行なった。なお比較例4としてポリカーボネートに流動性改質剤を入れていない例、比較例5として高流動タイプポリカーボネート（商品名ユーピロンH-4000，三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）単独の例及び比較例6にポリカーボネートーABSアロイ（商品名サイコロイC-1100，日本ジーイープラスチックス（株）製）単独の例についても同様にペレットを作成し評価した。評価結果を表2に示す。

【0041】（流動性）得られたペレットを用いて、280℃の射出条件で、幅2cm、厚さ1mmのアルキメデス渦巻き型金型に射出圧力1435kg/cm²、1845kg/cm²で射出し、その流動長（cm）を測定することにより評価した。流動長が長い方が流動性良好である。

【0042】（耐熱性）得られたペレットを用いて、280℃の射出条件で、荷重たわみ試験片を作成した。JISK 7207に従い荷重たわみ温度を測定した。

【0043】（透明性）上記試験片を目視し、成形物の透明性を評価した。透明なものを○、若干白濁が認められたものを△、白濁し透明性を失ったものを×とした。

【0044】（臭気、発煙）射出時における臭気、発煙を官能評価した。ほとんど臭気発煙の無い物を○、やや臭気発煙を生ずるもの△、臭気発煙の著しいものを×とした。

【0045】

【表2】

	流動性スライル 70-(cm)		荷重熱 たわみ温 度 (°C)	透明性	臭気・発煙
	1435kg /cm ²	1845kg /cm ²			
実施例 1	12.6	13.9	137	○	○
実施例 2	11.1	12.6	137	○	○
実施例 3	11.8	13.8	135	○	○
実施例 4	11.2	12.5	136	○	○
実施例 5	11.6	13.3	136	○	○
比較例 1	9.6	10.6	123	○	△
比較例 2	12.1	14.0	138	×	○
比較例 3	11.2	13.1	130	×	△
比較例 4	8.7	9.7	139	—	○
比較例 5	13.5	14.7	128	○	○
比較例 6	12.0	13.5	113	×	○

【0046】表2から、実施例1～5記載の本発明の流動性改質剤を添加したポリカーボネート樹脂組成物は、流動性、透明性、耐熱性、臭気・発煙に優れることが認められる。これに対し、比較例1のスチレン重合体は流動性が悪く、ガラス転移点、分子量が低いため耐熱性、臭気等も満足できていない。比較例2のスチレン-メタクリル酸メチル共重合体は極性基を有するものの溶解度パラメーターが本発明の範囲外にあるため透明性を満足

できていない。また、比較例3の水素化石油樹脂は、極性基を有しないため透明性が悪く、ガラス転移点、分子量が低いため耐熱性、臭気等も満足できていない。比較例5の高流動タイプポリカーボネートの例では、流動性、透明性及び臭気等は問題無く優れているものの耐熱性を満足できていない。比較例6のポリカーボネート-A B Sアロイは流動性、臭気等の問題はないものの、耐熱性、透明性を満足できていない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

//(C 08 F 212/00

220:06)

(C 08 F 212/00

218:18)

識別記号

F I